

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D183/00

C09D 5/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01108890.7

[43] 公开日 2002 年 1 月 23 日

[11] 公开号 CN 1332213A

[22] 申请日 2001.2.27 [21] 申请号 01108890.7

[30] 优先权

[32]2000.2.29 [33]JP [31]053010/2000

[71] 申请人 日本油漆株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 岛仓俊明 佐佐木基宽 山添胜芳
C·君

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 非铬酸盐金属表面处理剂及其用途

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种金属表面处理剂,用于 PCM,它能赋予 PCM 钢板 高可加工性和耐腐蚀性,以及提高储藏稳定性,还提供了一种表面处理 PCM 钢板 的方法,一种生产 PCM 钢板的方法,和一种由所述方法生产的 PCM 钢板。本发明提供了用于 PCM 的非铬酸盐金属表面处理剂,它每升含有 (a) 硅烷偶联剂和/或其量为 0.01 - 100g/l 的水解缩合产物, (b) 其量为 0.05 - 100g/l (固体) 的水分散性二氧化硅,和 (c) 锆离子量为 0.01 - 50g/l 的锆化合物,和/或钛离子量为 0.01 - 50g/l 的钛化合物。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于预涂层金属基材的非铬酸盐金属表面处理剂，其特征在于，
该非铬酸盐金属表面处理剂每升含有
- 5 (a)硅烷偶联剂和/或其量为 0.01-100g/l 的水解缩合产物，
(b)其量为 0.05-100g/l(固体)的水分散性二氧化硅，和
(c)锆离子量为 0.01-50g/l 的锆化合物，和/或钛离子量为 0.01-50g/l 的钛化合物。
2. 如权利要求 1 所述的用于预涂层金属基材的非铬酸盐金属表面处理剂，其
特征在于，
- 10 该用于预涂层金属基材的非铬酸盐金属表面处理剂含有一种或多种选自硫离
子、硫代硫酸根离子、过硫酸根离子和三噻硫醇的成员，所述成员的量是 0.01 到
100 克/升。
3. 一种处理金属表面的方法，其特征在于，该方法包括用如权利要求 1 或 2
所述的金属表面处理剂处理金属涂层钢板。
- 15 4. 如权利要求 3 所述的处理金属表面的方法，其特征在于，所述金属涂层钢
板是锌涂层钢板。
5. 一种生产预涂层金属基材钢板的方法，其特征在于，该方法包括用如权利
要求 1 或 2 所述的金属表面处理剂处理金属涂层钢板，并在所述钢板上连续涂上无
铬底料和表面涂层。
- 20 6. 一种通过权利要求 5 所述的方法获得的预涂层金属基材钢板。

说明书

非铬酸盐金属表面处理剂及其用途

5 发明领域

本发明涉及一种用于金属基材，特别是预涂层的(本文下面简称为 PCM)钢板(用于金属涂布的钢板，如锌涂层钢板、铝涂层钢板、锡涂层钢板等)的金属表面处理剂，一种表面处理 PCM 钢板的方法，一种生产 PCM 钢板的方法，和用所述方法生产的 PCM 钢板。

10 现有技术

作为金属表面处理剂，以前已广泛使用了含有铬酸盐的表面处理剂，如铬酸盐体系或磷酸盐—铬酸盐体系，而且现在还在使用。然而，考虑到目前对环境保护更严格控制的趋势，由于害怕铬酸盐的毒性，尤其是致癌性，这些涂层体系的使用看来将被限制。因此，尚期待开发一种不含铬酸盐，而又在赋予耐腐蚀性上
15 与铬酸盐一样有效的防锈剂。如日本公开出版物 Hei-11-29724，本发明的发明人之前开发了一种非铬酸盐防锈剂，含有水基树脂和如在其中掺入的，一种含有硫代羰基团的化合物、磷酸离子、和水分散性二氧化硅。然而遗憾的是，发现该体系在储藏稳定性上有缺陷，而且在涂层厚度薄时，耐腐蚀性较小。同时，关于硅烷偶联剂，在日本公开出版物 Hei-8-73775 中已公开了一种含有两种不相似的硅
20 烷偶联剂的酸性表面处理剂。然而，该系统是要用来提高抗指纹性和涂层粘性的，在用这些金属表面处理后需要高耐腐蚀性和良好可加工性的应用领域，如本发明的领域中，有很大的缺陷。还有，日本公开 Hei-10-60315 公开了一种钢结构表面处理剂，它含有一种具有与水乳剂反应的某个官能团的硅烷偶联剂，但在此需要的耐腐蚀性仅满足轻度测试的程度(如湿测试的要求)，而且，当涉及耐腐蚀性时，
25 该系统和本发明提供的防锈剂系统比较，相差甚远。根据上文所述的背景技术，对开发在涂层厚度薄时，显示足够耐腐蚀性和涂层粘性的防锈剂有持续的需要。

同时，在 PCM 钢板领域中，也等待着用非铬酸盐防锈剂生产的，而且与哪些常规铬酸盐处理的 PCM 钢板比较，涂层粘性和耐腐蚀性相当或更高的 PCM 钢板的出

现。

发明简述

本发明的目的是提供一种用于 PCM 的非铬酸盐表面处理剂，它适用于涂布了金属的钢板，特别是电镀钢板，而且能赋予 PCM 钢板高可加工性和耐腐蚀性，

5 还具有提高了的储藏稳定性。

根据本发明用于 PCM 的非铬酸盐金属表面处理剂每升含有：

(a)硅烷偶联剂和/或其量为 0.01-100g/l 的水解缩合产物，

(b)其量为 0.05-100g/l(固体)的水分散性二氧化硅，和

(c)锆离子量为 0.01-50g/l 的锆化合物，和/或钛离子量为 0.01-50g/l 的钛化合物。

10 根据本发明用于 PCM 的非铬酸盐金属表面处理剂可含有一种或多种选自硫离子、硫代硫酸根离子、过硫酸根离子和三噻硫醇化合物，其量为 0.01-100g/l。

根据本发明处理金属表面的方法包括：用任何上述金属表面处理剂处理涂布了金属的钢板表面，最适用于涂锌钢板的表面处理。

15 根据本发明生产 PCM 钢板的方法包括：用任何所述金属表面处理剂处理涂布了金属的钢板表面，并在表面上连续涂上无铬酸盐底料和表面涂层。

本发明的 PCM 钢板可用上述生产方法获得。

发明详述

20 正如作为其必需成分的硅烷化合物，本发明的金属表面处理剂含有一种硅烷偶联剂和/或其水解缩合产物。硅烷偶联剂的水解缩合产物指可通过水解聚合该硅烷偶联剂得到的寡聚物。

可如上在本发明中使用的硅烷偶联剂不受特别限制，但包括下列，以及其它：乙烯基甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异丁烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]亚乙基二胺、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己

25

基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -异丁烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异丁烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷和 N-[2-(乙烯基苯甲氨基)乙基]-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

特别优选的硅烷偶联剂包括乙烯基甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异丁烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺和 N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]亚乙基二胺。可单独使用,或以合适的组合使用这些硅烷偶联剂。

在本发明中,所述硅烷化合物以浓度为 0.01-100g/l,优选 0.5-25g/l,存在于每升金属表面处理剂中。如果硅烷偶联剂浓度低于 0.01g/l,该非铬酸盐防锈涂层剂的耐腐蚀性和粘性增强作用将不足。如果硅烷的使用超过了 100g/l,耐腐蚀性不再增加,而且导致经济上的损失。

正如作为其必需成分之一的硅烷化合物,本发明的金属表面处理剂含有水分散性二氧化硅。在本发明中可使用的水分散性二氧化硅不受特别限制,但优选球状二氧化硅、链状二氧化硅或铝改性二氧化硅,其钠和其它杂质的含量低,而且是弱碱性的。球状二氧化硅包括二氧化硅胶体,如“Snowtex N”和“Snowtex UP”(都由 Nissan Chemical 制造)和烟状二氧化硅,如“Aerosil”(Japan Aerosil);链状二氧化硅包括二氧化硅凝胶,如“Snowtex PS”(Nissan Chemical);而铝改性二氧化硅包括“Adelite AT-20A”(Asahi Denka),它们所有都可商品购得。

水分散性二氧化硅以量为 0.05-100g/l,优选 0.5-60g/l(基于固体)存在于每升金属表面处理剂中。如果水分散性二氧化硅的比例小于 0.05g/l,增强耐腐蚀性的作用将不足。而当使用二氧化硅超过 100g/l 时,耐腐蚀性不仅不会增加,还会损害金属表面处理剂的浴稳定性。

本发明的金属表面处理剂还含有一种锆化合物和/或钛化合物。锆化合物包括:碳酸锆铵、氢氟酸锆、氟化锆铵、氟化锆钾、氟化锆钠、乙酰丙酮锆、丁氧化锆-1-丁醇溶液、n-丙氧化锆等。钛化合物包括氢氟酸钛、氟化钛铵、草酸钛钾、异丙氧化钛、钛酸异丙酯、乙氧化钛、2-乙基-1-己醇钛、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、氟化钛钾、氟化钛钠等。可单独使用,或以合适的组

合使用这些化合物。

上述锆化合物和/或钛化合物以每升本发明金属表面处理剂中浓度为 0.01-50g/l, 优选 0.05-5g/l 锆或钛离子浓度存在。如果上述化合物浓度低于 0.01g/l, 耐腐蚀性将不足。如果它超过 50g/l, 对涂层粘性中不会有任何改善,

5 而且还会牺牲浴稳定性。

本发明的金属表面处理剂还可含有至少一种含硫化合物, 选自硫化物、硫代硫酸化合物、过硫酸化合物, 而且这些化合物促进耐腐蚀性。

上述硫化物包括硫化钠、硫化铵、硫化镁、硫化钼、硫化铁和硫化钒等。

硫代硫酸化合物包括硫代硫酸铵、硫代硫酸钠和硫代硫酸钾等。

10 过硫酸化合物包括过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾等。

三噻硫醇化合物化合物包括 2, 4, 6-三巯基-S-三噻、2-丁基氨基-4, 6-二巯基-S-三噻、2, 4, 6-三巯基-S-三噻一钠盐、2, 4, 6-三巯基-S-三噻三钠盐、2-苯胺基-4, 6-二巯基-S-三噻、和 2-苯胺基-4, 6-二巯基-S-三噻一钠盐等。

可单独使用, 或以合适的组合使用这些化合物。

15 存在于金属表面处理剂中的上述含硫化合物浓度在每升组合物中是 0.01-100g/l, 优选 0.1-10g/l 硫离子、硫代硫酸根离子、过硫酸根离子和/或三噻化合物量。如果所述离子浓度低于 0.01g/l, 不会显示期待的增强耐腐蚀性的作用。另一方面, 如果超过 100g/l 的上限, 不会再提高任何增强耐腐蚀性的作用, 而且会导致经济损失。

20 本发明的金属表面处理剂还可含有其它成分。作为这样的其它成分, 可以是鞣酸及其盐、植酸及其盐、和水基树脂。可用的水基树脂包括丙烯酸树脂、氨基甲酸乙酯树脂、环氧树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、酚醛树脂、聚酯树脂和聚丙烯酸树脂等。当使用水基树脂时, 可同时使用有机溶剂, 来提高其形成薄膜的性能, 从而提供更均匀、光滑的薄膜。

25 可将本发明的金属表面处理剂用作表面处理剂, 用于涂布了金属的钢板, 如锌涂层、铝涂层、锡涂层和其它涂层钢板。使用该表面处理组合物的方法, 换言之, 处理金属表面的方法, 可包括将所述金属表面处理剂涂到基材金属表面上, 再干燥涂层, 或包括预先加热基材, 涂布金属表面处理剂, 并利用基材的余热使涂层干燥。

就两种情况而言，可在室温到 250℃下进行上述干燥程序 2 秒到 5 分钟。如果超过 250℃的上限，粘性和耐腐蚀性将会受到不良影响。优选条件是 40—180℃，和 5 秒到 2 分钟。

5 在根据本发明处理金属表面的方法中，本发明所述的金属表面处理剂的沉积量是优选不少于 0.1mg/m² (作为干涂层厚度)。如果沉积量少于 0.1mg/m²，防锈效果将不足。另一方面，如果沉积过量，作为 PCM 涂层底料是不经济的，而且还迟缓了程序。因此，更优选的沉积量是 0.5—500mg/m²，特别是 1—250mg/m²。

10 在根据本发明处理金属表面的方法中，所述金属表面处理剂的使用模式不受特别限制。因此，可选择使用常规技术，如辊筒涂层、喷淋涂层、喷涂、浸渍和刷涂。最佳钢基材包括金属涂层钢板，特别是用于 PCM 的锌涂层钢板。

根据本发明生产 PCM 钢板的方法包括：用所述金属表面处理剂处理金属涂层钢板，干燥涂层，涂上非铬酸盐底料，干燥底料涂层，最后涂上表面涂层。

所述非铬酸盐底料可以是任何在配方中不含铬酸盐类防锈颜料的底料。优选底料是含有钒酸盐类防锈颜料和磷酸盐类防锈颜料的底料 (V/P 颜料底料)。

15 所述底料的涂层量优选等价于 1—20 微米的干燥涂层厚度。如果干燥涂层厚度小于 1 微米，耐腐蚀性将不足。如果厚度超过 20 微米，涂层粘度将比想要的差。所述非铬酸盐底料的熟化条件可以是金属表面温度 150—250℃，和熟化时间 10 秒—5 分钟。

上述表面涂层不受特别限制，但可以是任何用于 PCM 的常规表面涂层。

20 所述非铬酸盐底料和所述表面涂层的涂层技术不受特别限制，但包括辊筒涂层，喷淋涂层，空气射流涂层、无空气喷涂和浸渍涂层等。

根据本发明，用于 PCM 的非铬酸盐金属表面处理剂含有一种硅烷偶联剂和/或其水解缩合产物，水分散性二氧化硅和锆化合物和/或钛化合物。该金属表面处理剂适用于金属 (特别是锌涂层钢板)，能赋予 PCM 钢板卓越的可加工性和
25 耐腐蚀性，而不需要铬的帮助，并显示足够长的储藏寿命。

另外，通过将本发明的金属表面处理剂用于生产非铬酸盐化的 PCM 钢板的过程，所提供的钢板具有与用含铬酸盐的防锈剂获得的常规 PCM 钢板相等或甚至更高的可加工性和耐腐蚀性。

上述优点的出现看来是由于本发明的金属表面处理剂含有一种硅烷偶联

剂，该硅烷偶联剂的反应链段通过金属硅氧烷键合与基材金属表面牢固结合，而疏水基团的有机链段与涂布在基材上的有机非铬酸盐底料薄膜牢固结合，提高了粘性，从而提高了耐腐蚀性。另外，水分散性二氧化硅的颗粒被吸附并定位在基材表面，起到对抗腐蚀性离子和水汽的屏障作用，从而抑制了腐蚀，而存在于二氧化硅表面的硅烷醇基团增强了在基材上形成的有机底料涂层和金属表面之间的粘性。对于锆离子，在金属表面形成的氧化锆涂层增强了耐腐蚀性，而同时锆作为涂在基材上的底料的交联剂，提高了有机膜的交联密度，因而进一步提高了耐腐蚀性、粘性和耐钱币划痕性。另外，含硫化合物使金属表面钝化，因此提高了耐腐蚀性。

根据本发明获得的 PCM 钢板具有卓越的可加工性和耐腐蚀性，而且可广泛应用于各种领域，例如家用电器、计算机相关设备、建筑构件、和汽车及其它工业产品。

实施例

下列实施例将更详细描述本发明，但不应以任何方式看成是限制本发明的范围。

实施例 1

在 1 升纯水中加入 1.5 克 Sila-Ace S-330(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷; Chisso Corporation)，室温搅拌混合物 5 分钟。然后，再加入 0.5 克 Snowtex N(水分散性二氧化硅; Nissan Chemical)，搅拌混合物 5 分钟。另外，加入含 0.02 克 Zr 离子的 Zircosol AC-7(碳酸氧锆基铵; Daiichi Rare Elements Co.)，然后搅拌 5 分钟，得到用于 PCM 的非铬酸盐金属表面处理剂。用碱性清洁剂 (Surf Cleaner 155; Nippon Paint) 对该金属表面处理剂脱脂，并使用 3# 条状涂料器涂到干燥的商品锌热浸渍电镀钢板 (Nippon Test Panel Co.; 70x150x0.4mm)，薄膜厚度相当于 20mg/m²。在金属表面温度为 60℃干燥后，用 16# 条状涂料器涂上含有 V/P 颜料的非铬酸盐底料，干燥薄膜厚度为 5 微米，并在金属表面温度为 215℃干燥。另外，用 #36 调整涂料器涂上 Flexicoat 1060(聚酯表面涂层颜料; Nippon Paint) 作为表面涂层，干燥薄膜厚度为 15 微米，并在金属表面温度为 230℃干燥，以准备试样。用下文所述方法评估了试样的弯曲粘性、耐腐蚀性、耐钱币划痕性，和金属表面处理剂的浴稳定性，

表 1 列出了结果。

实施例 2 到 6 和比较实施例 1 和 2

除了硅烷偶联剂，如表 1 所示，改变水分散性二氧化硅和锆化合物的种类和浓度，根据实施例 1 的程序制备了金属表面处理剂。用这些金属表面处理剂，以实施例 1 的相同方法制备了试样。用上述同样的方法评估了这些试样和金属表面处理剂(电解质)。表 1 显示了结果。

比较实施例 3

除了用涂层用商品铬化剂(含树脂类)代替本发明的金属表面处理剂以铬沉积速率为 $20\text{mg}/\text{m}^2$ ，并干燥，而且使用了含铬酸盐的底料(含有铬酸锶颜料的底料)以外，根据实施例 1 的程序制备了试样，并对其进行了评估。表 1 列出了结果。

表 1

	号	偶联剂		二氧化硅		Zr 化合物		底料	弯曲粘性		耐腐蚀性		钱币耐划痕性	浴稳定性
		种类	g/L	种类	g/L	种类	g/L		一级	二级	切割区	终止面		
实施例	1	1	1.5	1	0.5	1	0.02	非铬酸盐	5	5	5	5	4	o
	2	2	2.5	1	1	1	0.5	非铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	3	2	10	1	0.07	1	4	非铬酸盐	5	5	5	4	5	o
	4	2	0.02	1	90	2	1	非铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	5	1	90	1	3	2	0.1	非铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	6	3	5	2	0.5	3	10	非铬酸盐	5	5	5	5	5	o
比较实施例	1	2	200	1	200	2	100	非铬酸盐	1	1	4	3	2	x
	2	1	0.005	1	0.03	2	0.005	非铬酸盐	2	1	2	2	1	o
	3	用于涂层的铬化剂						铬酸盐	2	5	4	3	4	—

实施例 7 到 12

如表 2 所述，改变了硅烷偶联剂、水分散性二氧化硅、锆化合物和含硫化物的种类和浓度，重复了实施例 1 的程序制备了金属表面处理剂。使用这些金属表面处理剂，以实施例 1 中相同的方法制备了试样。除了将耐腐蚀性评估的盐喷洒时间改成 500 小时以外，如实施例 1 中评估了这些试样。表 2 显示了这些结果。

表 2

	号	偶联剂		二氧化硅		Zr 化合物		S 化合物		底料	弯曲粘性		耐腐蚀性		钱币耐划痕性	浴稳定性
		种类	g/L	种类	g/L	种类	g/L	种类	g/L		一级	二级	切割区	边缘		
实施例	7	1	2.5	1	25	2	0.5	1	0.02	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	8	2	25	1	5	1	5	2	75	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	9	1	50	1	0.1	2	0.1	4	1	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	10	2	5	1	1	1	0.2	3	5	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	11	1	1.5	2	0.5	4	5	3	2.5	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	12	2	2.5	1	1.5	5	0.5	3	1.5	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o
	13	2	1.5	1	2.5	1+5	0.5+0.5	3	5	非 铬酸盐	5	5	5	5	5	o

如表 1 和表 2 中表明的硅烷偶联剂、水分散性二氧化硅、锆化合物、钛化合物和含硫化合物(S 化合物)，使用了下列商品产物。

[硅烷偶联剂]

- 5 1: Sila Ace S-330(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷; Chisso Corporation)
 2: Sila Ace S-510(γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷; Chisso Corporation)
 3: Sila Ace S-810(γ -巯基丙基三甲氧基硅烷; Chisso Corporation)

[水分散性二氧化硅]

- 10 1: Snowtex N(Nissan Chemical)
 2: Snowtex O(Nissan Chemical)

[锆化合物]

- 1: Zircosol AC-7(碳酸氧锆基铵(Daiichi Rare Elements))
 2: 氟化锆铵(试剂)
 3: 氢氟酸锆(试剂)

[钛化合物]

- 1: 氢氟酸钛(试剂)
 2: 氟化钛铵(试剂)

[硫化合物]

- 1: 硫化铵(试剂)
- 2: 过硫酸铵(试剂)
- 3: 硫代硫酸铵(试剂)
- 4: 三噻硫醇(Santhiol N-1; Sankyo Kasei Co.)

5 <评估方法>

在上述实施例 1 到 13 和比较实施例 1 到 3 中, 根据下列方法和标准评估了弯曲粘性、耐腐蚀性、耐钱币划痕性和浴稳定性。

弯曲粘性

(一级粘性)

- 10 在控制在 20℃的环境下, 将试样不插入定位片弯曲 180 度(OTT), 用粘性胶带剥离弯曲部分 3 次。在 x20 放大镜下检测剥离程度, 以下列标准评级。

评分

- 5 分: 无裂纹
- 4 分: 弯曲处遍布裂纹
- 15 3 分: 剥离面积小于弯曲区的 20%
- 2 分: 剥离面积大于 20%, 小于 80%弯曲区。
- 1 分: 剥离面积大于弯曲区的 80%

(二级粘性)

- 将试样在沸水中浸 2 小时, 然后在室内条件下放置 24 小时。以相同方式
- 20 弯曲如此处理的试样, 并用一级粘性测试相同的标准评级。

耐腐蚀性

(切割区)

- 横切试样, 进行与 JIS Z 2317 相同的盐喷洒试验 360 小时(实施例 1 到 6; 比较实施例 1 到 3)或 500 小时(实施例 7 到 13)。测量在切割线一侧形成的鼓
- 25 泡宽度, 并根据下列标准评级。

评分

- 5 分: 鼓泡宽度=0 毫米
- 4 分: 鼓泡宽度<1 毫米
- 3 分: 鼓泡宽度≥1 毫米但<3 毫米

2 分：鼓泡宽度 ≥ 3 毫米但 < 5 毫米

1 分：鼓泡宽度 > 5 毫米

(边缘)

- 5 对试样进行如 JIS Z 2317 中所述的盐喷洒试验 360 小时，按照切割区使用的相同标准对沿上侧毛边形成的鼓泡宽度进行评级。

耐钱币划痕性

用钱币划痕测试器在 1 公斤负载下对试样进行刮擦，用下列评级标准对损伤部分进行评估。

评分

- 10 5 分：暴露底料面积 $< 10\%$ ；基底金属未暴露
 4 分：暴露底料面积 $\geq 10\%$ 但 $< 70\%$ ；基底金属未暴露
 3 分：暴露底料面积 $\geq 70\%$ ；暴露基底金属面积 $< 30\%$
 2 分：暴露底料面积 $\geq 70\%$ ；暴露基底金属面积 $\geq 30\%$ 但 $< 70\%$
 1 分：暴露底料面积 $\geq 70\%$ ；暴露基底金属面积 $\geq 70\%$

15 浴稳定性

将金属表面处理剂储藏在 40℃温箱中 30 天，根据下列评级标准评估了胶化作用和沉淀的程度。

o：未发现胶化或沉淀

x：发现胶化或沉淀

- 20 从表 1 和 2 可见，本发明的金属表面处理剂具有良好的储藏寿命，而且用本发明方法生产的非铬酸盐 PCM 钢板显示与铬酸化 PCM 钢板比较，相当或更高的保护膜粘性和耐腐蚀性。